

2/18/15

= USP 6.183.545

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-34593

(P2000-34593A)

(43) 公開日 平成12年2月2日 (2000.2.2)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード* (参考) |
|---------------------------|------|--------------|-------------|
| C 2 5 D 3/02 | | C 2 5 D 3/02 | 4 K 0 0 1 |
| B 2 2 F 9/24 | | B 2 2 F 9/24 | Z 4 K 0 1 7 |
| C 2 2 B 3/44 | | C 2 5 C 1/20 | 4 K 0 2 3 |
| C 2 5 C 1/20 | | C 2 2 B 3/00 | T 4 K 0 5 8 |

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-198763

(22) 出願日 平成10年7月14日 (1998.7.14)

(71) 出願人 593002540

株式会社大和化成研究所

兵庫県明石市二見町南二見21-8

(72) 発明者 奥濱 良明

兵庫県明石市二見町南二見21番地の8 株式

会社大和化成研究所内

(72) 発明者 武内 孝夫

兵庫県明石市二見町南二見21番地の8 株式

会社大和化成研究所内

(74) 代理人 100067817

弁理士 倉内 基弘 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属を還元析出させるための水溶液

(57) 【要約】

【課題】 金属を還元析出させるための水溶液を提供する。

【解決手段】 この水溶液は、(A) ヒドロキシ又はアミノ置換アルキル基含有ホスフィンと (B) 金属の可溶性の化合物又は該ホスフィンによって可溶性錯体を形成して可溶化される金属の化合物とを含有することを特徴とする。特に、電気めっき、無電解めっき、金属微粒子の製造及び (又は) 金属の回収に使用される。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 一般式 (1)

【化 1】



【ここで、R₁、R₂ 及び R₃ は低級アルキル基を表すが、それらの少なくとも一つはヒドロキシ又はアミノ置換低級アルキル基を表す。】で表されるホスフィンと、

(B) 金属の可溶性の化合物又は該ホスフィンによって可溶性錯体を形成して可溶化される金属の化合物を含有することを特徴とする金属を還元析出させるための水溶液。

【請求項 2】 一般式 (1) で表されるホスフィンがトリス (3-ヒドロキシプロピル) ホスフィンであることを特徴とする請求項 1 記載の金属を還元析出させるための水溶液。

【請求項 3】 金属が銅、銀、金、亜鉛、カドミウム、インジウム、ゲルマニウム、錫、鉛、ヒ素、アンチモン、ビスマス、クロム、モリブデン、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム及び白金から選ばれる 1 種又は 2 種以上であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の金属を還元析出させるための水溶液。

【請求項 4】 さらに、リン、ホウ素又はタングステンを含む化合物の 1 種又は 2 種以上を含有させてなることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の金属を還元析出させるための水溶液。

【請求項 5】 電気めっき又は無電解めっきに用いる請求項 1～4 のいずれかに記載の金属を還元析出させるための水溶液。

【請求項 6】 金属微粒子の製造又は金属の回収に用いる請求項 1～4 のいずれかに記載の金属を還元析出させるための水溶液。

【請求項 7】 さらに界面活性剤、半光沢剤、平滑化剤、光沢剤、安定化補助錯化剤、隠蔽錯化剤、pH 緩衝剤及び (又は) 酸化防止剤の 1 種又は 2 種以上を含有させてなることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の金属を還元析出させるための水溶液。

【請求項 8】 請求項 1～7 のいずれかに記載の金属を還元析出させるための水溶液を用いて得られた金属 (又は合金) の皮膜或いは金属微粒子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は水溶液からの金属の還元析出技術に関し、特に電気めっき、無電解めっき、金属微粒子の製造及び (又は) 金属の回収に関する。

【0002】

【従来の技術】金属をイオン (単純イオン及び錯体を含む) として溶解させた溶液から還元析出させて金属を得

る技術は、精錬、金属の回収、めっき或いは金属微粒子の製造などに利用されている。このような技術においては、まず金属をイオンとして溶液に溶解させ、長期にわたっての操作が可能な溶液を得ることが出発点である。最も単純には可溶性の金属塩類として溶解させることであり、そのためには硫酸塩、塩化物、硝酸塩、スルホン酸塩、ホウフッ酸塩、スルファミン酸塩、リン酸塩等各種の塩類が用いられてきた。また、このような単純塩が溶解しない場合やそのような溶液からでは適切な物性の金属皮膜や金属粒子が得られにくい場合には錯体の形で溶液とすることが行われる。シアンは古くから安定な溶液を提供する錯化剤として用いられて来た代表と言える。また、錯体は合金皮膜や合金粒子を得ようとする場合に 2 種以上の金属の析出電位を接近させて、その所望する組成の合金を得るという目的や、また、金属の析出の際の核発生とその核を起点としての結晶の成長のバランスを制御して所望する物性の金属や合金を得るという目的にも利用される。公害問題からシアンの使用を制限しようとする動きとも相俟って、上述のような多様な目的に、それぞれに応じて多種多様な錯化剤が開発され利用されてきた。例えば、無機系の錯化剤としては、例えばヨウ素イオン、臭素イオンなどのハロゲン、例えばピロリン酸イオン、トリポリリン酸イオンなどの縮合リン酸系錯化剤、例えばチオ硫酸イオン、亜硫酸イオンなどの硫黄の酸素酸イオン類など、また、有機系の錯化剤としては、例えばクエン酸、酒石酸、グルコン酸などのカルボン酸或いはオキシカルボン酸系の錯化剤、例えば EDTA、DTPA、IDA、NTA 等のアミンカルボン酸系の錯化剤、例えば尿素、チオ尿素、コハク酸イミド、ヒダントイン、各種のメルカプトカルボン酸、各種のチオエーテル等の窒素又は硫黄若しくはその両者を含む化合物等、枚挙に暇がない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これら多様な錯化剤を単独又は併用して金属を還元析出させるための水溶液を調製しても、上述した目的、即ち、溶液の安定性を初めとして、析出電位の制御、結晶成長の制御等において工業的に満足し得ない場合も未だ多い。例えば、金の電解めっき及び無電解めっき液においては、非シアンの溶液を調製するために亜硫酸、チオ硫酸、メルカプトカルボン酸などが提案されており、一部で工業化されているが、溶液のライフが短く、まためっき皮膜中に硫黄が共析するという問題も抱えている。また、金皮膜の硬度を高くするために、そのような溶液にさらにニッケル、コバルト、アンチモン、錫等の金属を微量添加して共析させることが試みられているが、これら金属元素の添加によって溶液の安定性を一層低下させる結果となっている。また、例えば、銀の電気めっきにおいても、非シアンの溶液が望まれ、ヨウ素、こはく酸イミド等を錯化剤とする溶液が一部で工業化されているが、や

3

はり溶液の安定性、密着性などに問題を残しており、広く利用されるに至っていない。また、例えば、パラジウムの無電解めっき液においてはアンミン錯体が利用されているが溶液の安定性に問題がある。また、例えば、電気特性に優れた銀-パラジウム合金を電気めっきするためにアンモニア、亜硝酸、エチレンジアミン、ピロリン酸、グリシン、ハロゲン、チオシアン酸など多くの錯化剤が検討されてきたが、未だに工業的に満足され広く利用される溶液は開発されていない。また、例えば銀-錫合金皮膜は銀の持つ接触電気抵抗特性の良好さと耐変色性に優れるためにその利用が期待されてきたが、両金属の析出電位の大きい隔たりのために、溶液の安定性に優れ、所望する組成を有する皮膜の得られ易い溶液の開発が困難なために広く工業的に利用されるに至っていない。

【0004】安定した溶液を提供するという第一義的問題を解決した上で、種々の諸問題を解決するために、例えば特開昭63-259093にはロジウムを電解回収するための溶液にスルホン化フォスフィンを利用した例が開示されている。また、例えば特開平8-257418には遷移金属とホスフィンを主体とした触媒の電気化学的製造方法にスルホン化フォスフィンを利用した例が開示されている。また、特開平8-25985には、ビスマス-錫合金めっき浴において析出物中のビスマスの含有率の変動及びビスマスの置換析出を抑制するために、低級アルキルホスフィン、シクロアルキルホスフィン、トリフェニルホスフィン等のホスフィン、或いはアルキルホスホン酸、ヒドロキシアルカンジホスホン酸等を用いた例が開示されている。

【0005】しかしながら、例えば上記特開平8-25985に開示の低級アルキル、シクロアルキル又はフェニルホスフィン等は、これらの化合物が本質的に水溶性ではないために、該出願に説明されているような1~500g/lという濃度で使用することは困難を極める。また、水溶性を持たせるためにスルホン基を導入したスルホン化フォスフィンは高価な化合物となり、工業的にはロジウム等の特に価格の高い金属に対してしか用いることができない。

【0006】

【課題を解決するための手段】本願の発明者らは金属を還元析出させるための水溶液における上述のごとき錯化剤の問題を解決すべく鋭意研究の結果、アルキルホスフィンのアルキル基の一つの水素を-OH又は-NH₂で置換したヒドロキシ又はアミノ置換アルキル基含有ホスフィンが、スルホン化フォスフィンに比べて安価に製造することができる上、水に容易に溶解して極めて容易に濃度の高い水溶液を調製することができ、かつ他のホスフィン類に比べて臭気が極めて少なく、パーマネントウェーブ用の薬液に用いられていることからわかるように安全であると同時に、貴金属を初めとして多くの金属と錯化し極めて安定な溶液を与え、単一及び(又は)合

(3)

4

金の良好なめっき皮膜の形成あるいは微粒子の作成を可能とすることを見出し、上記問題を解決した。

【0007】即ち、本発明は、(A)一般式(1)

【化2】



【ここで、R₁、R₂及びR₃は低級アルキル基を表すが、それらの少なくとも一つはヒドロキシ又はアミノ置換低級アルキル基を表す。】で表されるホスフィンと、

(B)金属の可溶性の化合物又は該ホスフィンによって可溶性錯体を形成して可溶化される金属の化合物を含有することを特徴とする金属を還元析出させるための水溶液である。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の金属を還元析出させるための水溶液は、ヒドロキシ又はアミノ置換アルキル基含有ホスフィンと金属の可溶性の化合物又は該ホスフィンによって可溶性錯体を形成して可溶化される金属の化合物とを水に溶解することによって容易に製造することができる。

【0009】式(1)で示されるホスフィン、R₁、R₂及びR₃の少なくとも一つがヒドロキシ又はアミノ置換低級アルキル基を含有するものである。特に好ましいものは、R₁、R₂及びR₃の全てがヒドロキシ又はアミノ置換低級アルキル基であるホスフィン、即ちトリス(ヒドロキシ又はアミノ置換低級アルキル)ホスフィンである。低級アルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル等が好適に用いられるが、中でもメチル、エチル及びプロピルが好ましく、特にプロピルが一層好適に用いられる。ヒドロキシ又はアミノ基はアルキル基の任意の位置に置換してよい。一層好適に使用される該ホスフィン、トリス(ヒドロキシメチル)ホスフィン、トリス(2-ヒドロキシエチル)ホスフィン、トリス(3-ヒドロキシプロピル)ホスフィン、トリス(3-アミノプロピル)ホスフィンであり、これらのうちで特に好適なものはトリス(3-ヒドロキシプロピル)ホスフィン。

【0010】本発明で使用される式(1)のホスフィンは、当業者に知られており、容易に入手でき、又は例えば刊行物：Inorg. Chem. 1992, 31, p. 3026又はInorganica Chimica Acta 217 (1994), p. 201に記載された方法に従って製造することができる。

【0011】本発明の金属を還元析出させるための水溶液に用いられる該ホスフィンの濃度は、金属の濃度を初めとして、溶液の使用目的及び条件によって適宜変更することができるが、概ね溶液中で該ホスフィンによって錯化させようとする金属の濃度の1~10000倍が用

いられる。電気めっき若しくは無電解めっきを目的として該溶液を用いる場合には、1～300倍程度が一層好適に用いられる。貴金属を抽出し還元析出させる回収等の目的に該溶液を用いる場合には金属が微量の場合には100～10000倍が、一般には100～1000倍が、金属濃度が比較的高い場合には10～500倍が用いられる。

【0012】本発明の金属を還元析出させるための水溶液には、金属の種類として、銅、銀、金、亜鉛、カドミウム、インジウム、ゲルマニウム、錫、鉛、ヒ素、アンチモン、ビスマス、クロム、モリブデン、マンガ、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム及び白金から選ばれる1種又は2種以上が含有される。また、これらの金属と共析させる場合には、リン、ホウ素又はタングステンを含む化合物の1種又は2種以上をさらに含有させることができる。

【0013】本発明の金属を還元析出させるための水溶液に用いられる上記の金属は、水溶性の化合物又は該ホスフィンによって水溶性錯体を形成して可溶化される金属の化合物が用いられる。それらの化合物として公知の化合物がいずれも用いられるが、それらには、上記金属の例えば塩化物、臭化物、フッ化物等のハロゲン化物、硫酸、亜硫酸、チオ硫酸、硝酸、亜硝酸、チオシアン酸、例えば酢酸、クエン酸、酒石酸、シュウ酸、グルコン酸等のカルボン酸或いはオキシカルボン酸等、脂肪族及び芳香族スルホン酸塩、ハロゲン化アルキルスルホン酸、チオカルボン酸、アミノ酸、チオアミノ酸等、EDTA等のアミカルボン酸、エチレンジアミン、アンモニア等との塩や錯体、上記金属の酸素酸塩、上記金属の酸化物等の化合物が含まれる。

【0014】本発明の金属を還元析出させるための水溶液は、電流を通じることによって溶液中の金属イオンを還元析出させる電気めっき溶液や金属の回収のための溶液として、また溶液中に溶解させた還元剤の作用によって化学的に還元析出させる無電解めっき液或いは金属微粒子の製造などに用いられる。また、溶解可能な素地とのイオン化傾向の差異によって還元析出させる置換型無電解めっき液もこの範疇に入る。

【0015】リン、ホウ素又はタングステンは、単独では用いられないが、リン又はホウ素は、それらを含む化合物を本発明の金属を還元析出させるための水溶液に併用し含有させることによって、電気めっき又は無電解めっきによってそれらの合金を析出させることができる。また、タングステンを含む化合物は、鉄、コバルト又はニッケルと併用して用いて電気めっきによってそれらの金属との合金を析出させることができる。

【0016】上述の金属の使用量は、該溶液の目的によって適宜変更することができるが、一般には、めっき液として用いる場合には0.1～100g/lであり、該

溶液を金属の回収のために使用する場合には、還元析出させる段階では一般にめっき液と同じく0.1～100g/lであるが、濃縮前の段階においてはppbのオーダーの溶液にも適用できる。

【0017】本発明の金属を還元析出させるための水溶液には、その目的に応じて、公知の界面活性剤、平滑化剤、半光沢剤、光沢剤、安定化補助錯化剤、隠蔽錯化剤、pH緩衝剤及び(又は)酸化防止剤等をさらに添加して用いることができる。

【0018】界面活性剤として好適に用いられる化合物には、従来からめっき浴において用いられてきたカチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、両性界面活性剤のいずれもが、適宜単独又は併用して用いられる。

【0019】好適な界面活性剤としては、カチオン系界面活性剤には、テトラ低級アルキルアンモニウムハライド、アルキルトリメチルアンモニウムハライド、ヒドロキシエチルアルキルイミダゾリン、ポリオキシエチレンアルキルメチルアンモニウムハライド、アルキルベンザルコニウムハライド、ジアルキルジメチルアンモニウムハライド、アルキルジメチルベンジルアンモニウムハライド、アルキルアミン塩酸塩、アルキルアミン酢酸塩、アルキルアミノレイン酸塩、アルキルアミノエチルグリシン、アルキルピリジニウムハライド系等が含まれる。

【0020】アニオン系界面活性剤には、アルキル(又はホルマリン縮合物)β-ナフタレンスルホン酸(又はその塩)、脂肪酸セッケン、アルキルスルホン酸塩系、α-オレフィンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル(又はアルコキシ)ナフタレンスルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、アルキルエーテルスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル硫酸エステル塩、高級アルコールリン酸モノエステル塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸(塩)、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテルリン酸塩、ポリオキシアルキレンフェニルエーテルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、アルカノイルザルコシン、アルカノイルザルコシネート、アルカノイルメチルアラニン塩、アルキルスルホ酢酸塩、アシルメチルタウリン酸塩、アルキル脂肪酸グリセリン硫酸エステル塩、硬化ヤシ油脂肪酸グリセリル硫酸塩、アルキルスルホカルボン酸エステル塩、アルキルスルホコハク酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルポリオキシエチレンスルホコハク酸、スルホコハク酸モノオレイルアミドナトリウム塩(又はアンモニウム、TEA塩)等が含まれる。

【0021】ノニオン系界面活性剤には、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル(又はエステル)、ポリオキ

シアルキレンフェニル（又はアルキルフェニル）エーテル、ポリオキシアルキレンナフチル（又はアルキルナフチル）エーテル、ポリオキシアルキレンスチレン化フェニルエーテル（又は該フェニル基にさらにポリオキシアルキレン鎖を付加した活性剤）、ポリオキシアルキレンビスフェノールエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、ポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンソルビット脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンアルキルアミン、エチレンジアミンのポリオキシアルキレン縮合物付加物、ポリオキシアルキレン脂肪酸アミド、ポリオキシアルキレンヒマシ（又はノ及び硬化ヒマシ油）油、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルホルマリン縮合物、グリセリン

（又はポリグリセリン）脂肪酸エステル、ペンタエリスリトール脂肪酸エステル、ソルビタンモノ（セスキ、トリ）脂肪酸エステル、高級脂肪酸モノ（ジ）エタノールアミド、アルキル・アルキロールアミド、オキシエチレンアルキルアミン等が含まれる。

【0022】両性界面活性剤には、2-アルキル-N-カルボキシメチル（又はエチル）-N-ヒドロキシエチル（又はメチル）イミダゾリニウムベタイン、2-アルキル-N-カルボキシメチル（又はエチル）-N-カルボキシメチルオキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ジメチルアルキルベタイン、N-アルキル-β-アミノプロピオン酸（又はそのナトリウム塩）、アルキル（ポリ）アミノエチルグリシン、N-アルキル-N-メチル-β-アラニン（又はそのナトリウム塩）、脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン等が含まれる。

【0023】これら界面活性剤の使用量は、適宜選択されるが、概ね0.001g/l～50g/lの範囲で用いられ、さらに好適には0.01g/l～50g/lの範囲で用いられる。

【0024】本発明に用いる金属を還元析出させるための水溶液には、該ホスフィンに加えてさらに、溶液を安定化させるための補助錯化剤あるいは、装置やその錆びの破片など作業環境に浮遊し該溶液に混入した金属微粒子やめっき対象物などから溶出した不純物金属イオン、例えば銅、ニッケル、鉄などのイオンが、目的とする析出金属に共析したり、該溶液を劣化させるのを防止又は抑制するために、不純物金属隠蔽錯化剤を併用添加することができる。

【0025】該安定化させるための補助錯化剤あるいは不純物金属隠蔽錯化剤としては、一般に錯化剤として使用されている公知の化合物を適宜単独又は併用して用いる

メルカプトコハク酸金（金として）
トリス（3-ヒドロキシプロピル）
ホスフィン

ことができるが、好適に用いられる錯化剤には、例えばグリコール酸、マロン酸、乳酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸又はグルコン酸などのオキシカルボン酸又は多価カルボン酸（及びそれらの塩）、例えばアセチルシステイン、メルカプト琥珀酸などのチオカルボン酸、例えばシステイン、メチオニン等のアミノ酸やチオアミノ酸、例えばジチオジアニリン、ジチオジピリジン等のジスルフィド類又はスルフィド類、例えばチオ尿素、トリメチルチオ尿素、アリルチオ尿素等のチオ尿素誘導体等が好適に用いられる。

【0026】また、アミンカルボン酸としてエチレンジアミン四酢酸、1, 2-ジアミノシクロヘキサン-N, N, N', N'-四酢酸、1, 3-ジアミノヒドロキシプロパン-N, N, N', N'-四酢酸、ジエチルトリアミン-N, N, N', N'', N''-五酢酸、N, N-ビス（2-ヒドロキシエチル）グリシン、イミノ二酢酸、ニトリロ三酢酸、ニトリロ三プロピオン酸など（及びそれらの塩）も好適に用いられる。

【0027】そのような効果を発揮させるための、該安定化させるための補助錯化剤あるいは不純物金属隠蔽錯化剤の使用量は一般に1～100g/lであり、一層好適には、1～20g/lが用いられる。

【0028】その他に、該溶液には、pH緩衝剤、酸化防止剤の1種又は2種以上を添加して一層溶液の安定化あるいは皮膜物性の改善等を図ることもできる。さらに、電気めっき或いは無電解めっき液として用いる場合には、すでに公知の平滑化剤、半光沢剤、光沢剤の1種又は2種以上を含有させて緻密な皮膜を得るために資することもできる。このときにもpH緩衝剤、酸化防止剤等を用いることができるのは当然である。

【0029】以上述べた本願発明の金属を還元析出させるための水溶液は、水溶液からの金属イオンの電流による還元即ち電気めっき、水溶液からの金属イオンの還元剤による還元即ち還元型無電解めっき又は金属微粒子の製造或いは金属の回収、水溶液からの金属イオンの素地との置換反応による還元即ち置換型無電解めっき等に用いられる。多種類の金属或いは合金の還元析出に対して適用できるが、安定で安全な溶液を調製することが困難な貴金属及びそれらの合金の還元析出に対して特に好適に用いられる。

【0030】

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明は下記数例の実施例に限定されるものではなく、用途・目的によって請求の範囲内で適宜その条件を変更して用いることができる。

【0031】実施例1

下記の組成を有する水溶液を調製した。

10 g/l

100 g/l

この水溶液を使用して下記の条件

pH

温度

電流密度

で電気めっきを行い、良好な金めっき皮膜を得た。

【0032】実施例2

下記の組成を有する水溶液を調製した。

トリス（3-ヒドロキシプロピル）

ホスフィン金（金として） 2 g/l

トリス（3-ヒドロキシプロピル）

ホスフィン 20 g/l

EDTA 5 g/l

この水溶液を使用して下記の条件

pH 7

温度 85 °C

で無電解ニッケル-リン合金めっき上に無電解金めっきを行い、良好な金めっき皮膜を得た。

【0033】実施例3

*

メタンスルホン酸銀（銀として）

トリス（3-ヒドロキシプロピル）

ホスフィン

この水溶液を使用して下記の条件

pH（メタンスルホン酸にて調整）

温度

電流密度

で銅板上に電気銀めっきを行い、良好な銀めっき皮膜を得た。

【0035】実施例5

下記の組成を有する水溶液を調製した。

メタンスルホン酸錫（2価の錫として） 7 g/l 30

メタンスルホン酸銀（銀として） 5 g/l

メタンスルホン酸（遊離酸） 80 g/l ※

メタンスルホン酸錫（2価の錫として） 20 g/l

メタンスルホン酸銀（銀として） 10 g/l

トリス（3-ヒドロキシプロピル）

ホスフィン

メタンスルホン酸

この水溶液を使用して下記の条件

温度

電流密度

で銅板上に電気銀-錫合金めっきを行い、良好な光沢銀-錫合金めっき皮膜を得た。蛍光X線による半定量の結果、銀含有率は約60wt%であった。

塩化パラジウム

グリシン

硝酸銀（銀として）

トリス（3-ヒドロキシプロピル）

ホスフィン

この水溶液を使用して下記の条件

pH

6

50 °C

1 A/dm²

*下記の組成を有する水溶液を

塩化金（金として） 5 g/l

塩化ニッケル 0.1 g/l

トリス（3-ヒドロキシプロピル）

ホスフィン 70 g/l

10 この水溶液を使用して下記の条件

pH 6

温度 30 °C

でニッケル電気めっき上に電気金-ニッケル合金めっきを行い、若干白色を帯びた良好な金-ニッケル合金めっき皮膜を得た。

【0034】実施例4

下記の組成を有する水溶液を調製した。

20 g/l

100 g/l

0.98

25 °C

1 A/dm²

※トリス（3-ヒドロキシプロピル）

ホスフィン 100 g/l

この水溶液にさらにメタンスルホン酸の20%水溶液をゆっくりと滴下した。2価錫の還元力によって触媒用の100nm以下の微細な銀微粒子が得られた。

【0036】実施例6

下記の組成を有する水溶液を調製した。

20 g/l

10 g/l

208 g/l

100 g/l

25 °C

2 A/dm²

【0037】実施例7

銀-パラジウム電気めっき

下記の組成を有する水溶液を調製した。

6 g/l

75 g/l

2 g/l

160 g/l

9

11

電流密度

で、銅板上に電気銀-パラジウム合金めっきを行い、良好な銀色の銀-パラジウム合金めっき皮膜を得た。EDAXにて銀及びパラジウムの量金属が存在することを確*

2-ヒドロキシプロパンスルホン酸銅

(2価の銅として)

メタンスルホン酸銅 (銅として)

トリス (3-ヒドロキシプロピル)

ホスフィン

メタンスルホン酸

この水溶液を使用して下記の条件

温度

電流密度

で、銅板上に電気銅-錫合金めっきを行い、良好な銅-錫合金めっき皮膜を得た。蛍光X線による半定量の結果、銅含有率は約70wt%であった。

【0039】実施例9

下記の組成を有する水溶液を調製した。

塩化パラジウム 1 g/l

トリス (3-ヒドロキシプロピル)

ホスフィン 20 g/l

この水溶液を使用して下記の条件

pH 7

温度 50 °C

dせ、銅板上に電気ニッケルめっきを施し、その上に無電解パラジウムめっきを行い良好なパラジウムめっき皮膜を得た。

【0040】実施例10

下記の組成を有する水溶液を調製した。

トリス (ヒドロキシメチル) ホスフィン-ロジウム

錯体溶液 (ロジウムとして) 1 g/l

この水溶液を疑似廃液として使用し、下記の条件

pH 2

温度 室温 ※

塩化パラジウム

グリシン

スルファミン酸インジウム

(インジウムとして)

トリス (3-ヒドロキシプロピル)

ホスフィン

この水溶液を使用して下記の条件

pH

電流密度

で、銅板上に電気パラジウム-インジウム合金めっきを行い、良好な銀色のパラジウム-インジウム合金めっき皮膜を得た。EDAXにてパラジウム及びインジウムの

メタンスルホン酸銅 (銅として)

メタンスルホン酸銀 (銀として)

メタンスルホン酸

トリス (3-ヒドロキシプロピル)

12

1 A/dm²

*認した。

【0038】実施例8

下記の組成を有する水溶液を調製した。

20 g/l

10 g/l

200 g/l

100 g/l

30 °C

1 A/dm²

※で、黒鉛を陽極、銅板を陰極として、-0.4V (vs. SCE) に電位規制して電解した。灰色の析出物を得た。蛍光X線にてロジウムが含まれることを確認し、水溶液からロジウムが電気分解によって回収されることを確認した。

【0041】実施例11

下記の組成を有する水溶液を調製した。

トリス (3-ヒドロキシプロピル) ホスフィン-白金

錯体溶液 (白金として) 2 g/l

トリス (3-ヒドロキシプロピル)

ホスフィン 15 g/l

ヒドラジン水和物 2 ml/l

1

塩酸ヒドロキシルアミン 0.1 g/l

この水溶液を使用して下記の条件

pH (アンモニア水で調整) 11

温度 60 °C

で、銅板上に電気ニッケルめっきを施し、その上に無電解白金めっきを行い、良好な白金めっき皮膜を得た。

【0042】実施例12

下記の組成を有する水溶液を調製した。

6 g/l

75 g/l

2 g/l

160 g/l

9

1 A/dm²

両金属が存在することを確認した。

【0043】実施例13

下記の組成を有する水溶液を調製した。

25 g/l

0.6 g/l

70 g/l

13

| | | |
|----------------------|-----|-----|
| ホスフィン | 21 | g/l |
| トリメチルチオ尿素 | 7 | g/l |
| 2-メルカプトベンゾチアゾール | | |
| シクロヘキシルアミン塩 | 0.1 | g/l |
| ノイゲンEN (第一工業製薬(株)) | 1 | g/l |
| テクスノールR-5 (日本乳化剤(株)) | 1 | g/l |
| ハイドロキノン | 1 | g/l |

この水溶液を使用して下記の条件

| | | |
|------|----|-------------------|
| 温度 | 25 | ℃ |
| 電流密度 | 5 | A/dm ² |

で銅板上に電気鍍銀合金めっきを行い、良好な鍍銀合金めっき皮膜を得た。蛍光X線による半定量の結果、

14

銀含有率は約7%であった。

フロントページの続き

- (72)発明者 吉本 雅一
兵庫県明石市二見町南二見21番地の8株式会社大和化成研究所内
- (72)発明者 高谷 茂
兵庫県明石市二見町南二見21番地の8株式会社大和化成研究所内
- (72)発明者 田中 恵美子
兵庫県明石市二見町南二見21番地の8株式会社大和化成研究所内
- (72)発明者 西野 雅之
兵庫県明石市二見町南二見21番地の8株式会社大和化成研究所内
- (72)発明者 加藤 祐二
兵庫県明石市二見町南二見21番地の8株式会社大和化成研究所内
- (72)発明者 小橋 康人
兵庫県明石市二見町南二見21番地の8株式会社大和化成研究所内
- (72)発明者 久芳 京子
兵庫県明石市二見町南二見21番地の8株式会社大和化成研究所内
- (72)発明者 近藤 哲也
兵庫県明石市二見町南二見21番地の8株式会社大和化成研究所内

- (72)発明者 塩見 圭司
兵庫県明石市二見町南二見21番地の8株式会社大和化成研究所内
- (72)発明者 小幡 恵吾
兵庫県明石市二見町南二見21番地の8株式会社大和化成研究所内
- (72)発明者 小松 満男
大阪府茨木市西駅前町4-921
- (72)発明者 縄舟 秀美
大阪府高槻市真上町5丁目38-34
- Fターム(参考) 4K001 AA01 AA03 AA04 AA05 AA06
AA07 AA08 AA09 AA10 AA12
AA16 AA17 AA19 AA20 AA21
AA24 AA30 AA41 DB17 DB21
HA10 HA12
4K017 AA03 AA04 BA01 BA02 BA03
BA04 BA05 BA06 EA01 EJ01
EJ02 FB07
4K023 AA11 AA12 AA13 AA14 AA15
AA16 AA17 AA18 AA19 AA22
AA24 AA25 AA26 AA27 AA30
AB33 AB38 AB40 AB42 AB46
BA08 BA29 CA09
4K058 AA17 AA30 BA07 BA13 BA14
BA16 BA17 BA18 BA19 BA20
BA21 BA22 BA23 BA24 BA25
BA27 BA28 BA29 BA30 BA31
BB02 CA02 CA09